



Atty. Docket No. 0510-1034
PATENTS

#7
6/25/03
B

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Jean-Pierre FALASCHI et al.

Confirmation No. 7586

Serial No. 09/890,144

GROUP 1755

Filed November 13, 2001

Examiner Paul Marcantoni

CLINKER HYDRAULIC BINDER, USE
AND METHOD FOR MAKING SAME

RECEIVED
JUN 23 2003
TC 1700

L E T T E R

Assistant Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Date: June 19, 2003

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

| <u>Country</u> | <u>Application No.</u> | <u>Filed</u> |
|----------------|------------------------|------------------|
| FRANCE | 99 00842 | January 26, 1999 |

A certified copy of the above-noted application is attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 25-0120 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

YOUNG & THOMPSON

By 

Robert J. Patch, #17,355

745 South 23rd Street, Suite 200
Arlington, Virginia 22202
(703) 521-2297

Attachment



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 07 MAI 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : (1) 42.94.52.52 Télécopie : (1) 42.93.59.30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES

26 JAN 1999

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

99 00842 -

DÉPARTEMENT DE DÉPÔT

DATE DE DÉPÔT

26 JAN. 1999

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE



n° du pouvoir permanent

références du correspondant

téléphone

61 165 K FR

0153046464

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention

☐ demande divisionnaire

☐ certificat d'utilité

☐ transformation d'une demande
de brevet européen

demande initiale

☐ brevet d'invention

☐ certificat d'utilité n°

date

Établissement du rapport de recherche

☐ différé

☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

☐ oui

☐ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

Liant du type clinker, utilisation et procédé de fabrication d'un tel liant.

3 DEMANDEUR (S)

n° SIREN

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

LAFARGE ALUMINATES

Forme juridique

S.A.

Nationalité (s) FR

Adresse (s) complète (s)

Pays

28, rue Emile Meunier

75782 PARIS CEDEX 16

FRANCE

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre ☐

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

☐ oui

☒ non

Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

☐ requise pour la 1ère fois

☐ requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 DIVISIONS

antérieures à la présente demande n°

date

n°

date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE

(nom et qualité du signataire - n° d'inscription)

MICHELET Alain

C.P.I. bm (92-1176 I)

Cabinet HARLE ET PHELIP

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRES ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

N/REF. FR 61 165 K/LI/TK/AM

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DEPARTEMENT DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg

75800 Paris Cédex 08

Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

9900842

TITRE DE L'INVENTION :

Liant du type clinker, utilisation et procédé de fabrication d'un tel liant.

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

LAFARGE ALUMINATES

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

FALASCHI Jean-Pierre

Rue St Pierre - 07400 LE TEIL

FRYDA Hervé

85 rue des Charmettes - 69100 VILLEURBANNE

LETOURNEUX Jean-Pierre

7, rue du Serbier - 38090 VILLEFONTAINE

TOUZO Bruno

19 Boulevard du 4 Septembre - 38500 VOIRON

VIALLE Michel

Le Mas de l'Eglise - MONTCRACHIER

38300 CRACHIER

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

PARIS, LE 26 JANVIER 1999



MICHELET Alain
C.P.I. bm (92-1176 I)
Cabinet HARLE ET PHELIP

DOCUMENT COMPORTANT DES MODIFICATIONS

| PAGE(S) DE LA DESCRIPTION OU DES REVENDECATIONS OU PLANCHE(S) DE DESSIN | | | R.M.* | DATE DE LA CORRESPONDANCE | TAMPON DATEUR DU CORRECTEUR |
|--|--------------|------------|-------|---------------------------------|-----------------------------------|
| Modifiée(s) | Supprimée(s) | Ajoutée(s) | | | |
| p 12 à 14 | | | ✓ | 21-01-00 | EML - 13 NOV. 2001 |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |

La présente invention est relative à un liant du type clinker comprenant du spinelle magnésien et au moins un aluminat de calcium, avec une teneur en chaux inférieure à 15 % en poids sec du liant. Elle concerne également une utilisation et un procédé de fabrication d'un tel liant.

5 La métallurgie de l'acier en poche a évolué ces dernières années jusqu'à devenir un point clé du processus de production de l'acier. Une poche est un véritable réacteur chimique avec des températures internes pouvant atteindre 1700°C et pouvant contenir jusqu'à 300 tonnes de matière en fusion. Les bétons réfractaires (façonnés puis, de plus en plus, monolithiques)
10 utilisés traditionnellement dans les poches acier ne sont plus satisfaisants et leurs performances dans ce domaine doivent être améliorées.

Notamment, les poches acier contiennent des couches d'usure, en contact avec l'acier et le laitier, et particulièrement exposées à l'infiltration de laitiers et à de la corrosion. Ces couches d'usure devraient être à même de
15 résister au mieux à de telles agressions.

On s'intéresse notamment et plus spécifiquement à des bétons monolithiques à basse teneur en chaux (inférieure à 2,5 % en poids sec du béton) dits bétons LCC (Low Cement Concrete), et à très basse teneur en chaux (inférieure à 1 % en poids sec du béton) dits bétons ULCC (Ultra Low
20 Cement Concrete). La faible teneur en chaux de ces bétons est favorable à l'obtention d'une haute réfractarité, requise pour des applications à des poches acier.

La demanderesse a exposé dans la publication UNITECR'97, vol. III, pp. 1347-1354 (1997) de N. Bunt, C. Revais et M. Vialle, intitulée « Additives
25 in calcium aluminate cement containing castables », une étude de bétons réfractaires monolithiques coulables à base de mélange de ciment alumineux et de spinelle magnésien, et notamment à faible teneur en chaux. Le spinelle magnésien et les aluminates de calcium contenus dans le ciment alumineux y ont respectivement des fonctions de constituant réfractaire et de constituant
30 hydraulique.

Les bétons décrits dans cette publication posent des difficultés pour obtenir une rhéologie satisfaisante et une mise en œuvre aisée.

Il a été proposé d'autres solutions pour réaliser des bétons réfractaires au moyen d'un clinker à base de spinelle magnésien et d'aluminates de
35 calcium.

Ainsi, le brevet FR-1.575.633 divulgue un ciment réfractaire alumineux obtenu à partir d'un mélange de 30 à 50 % de dolomie et de 50 à 70 % d'alumine calcinée, par cuisson jusqu'à clinkérisation ou fusion.

Le document FR-2.043.678 est une demande de certificat d'addition
5 rattaché au brevet FR-1.575.633, qui décrit un ciment réfractaire alumineux à base de spinelle magnésien et d'aluminates de calcium, obtenu à partir d'un mélange de dolomie et de bauxite calcinée ou d'alumine calcinée, de chaux et de magnésie, par cuisson jusqu'à la clinkérisation ou la fusion.

La demande de brevet japonais JP-8-198649 est, quant à elle, relative
10 à une composition de ciment ou béton réfractaire à base d'un matériau d'aluminate de calcium préparé à partir de chaux, d'alumine et de magnésie, par fusion et/ou calcination.

Les compositions des trois derniers documents mentionnés ci-dessus présentent l'inconvénient de ne pas être suffisamment bien adaptées à des
15 applications réfractaires pour poches acier, notamment pour la réalisation de bétons LCC ou ULCC aptes à résister à l'infiltration de laitiers dans les poches acier et à la corrosion en résultant.

L'invention concerne un liant du type clinker particulièrement adapté à la fabrication de poches acier, et ayant notamment par rapport aux liants
20 connus, une très bonne résistance à l'infiltration de laitiers et à la corrosion.

Le liant de l'invention permet la réalisation de bétons monolithiques réfractaires LCC ou ULCC à base de spinelle magnésien, autorisant une mise en œuvre avec une réactivité (temps de prise) et une rhéologie (fluidité, coulage) très satisfaisantes.

25 L'invention concerne aussi l'utilisation d'un tel liant pour la fabrication d'un béton réfractaire.

Elle a également pour objet un procédé de fabrication d'un tel liant, permettant une mise en œuvre aisée à partir de matières premières couramment disponibles et, avantageusement, à une température de cuisson
30 basse (inférieure à 1800°C).

D'autres avantages que permet d'obtenir le liant de l'invention, outre la réfractarité et la résistance à l'imprégnation par des laitiers et à la corrosion, sont les suivants :

- suppression de la phase $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (notée C_{12}A_7), excepté
35 éventuellement dans un clinker fortement sous-cuit et seulement de manière

transitoire, cette phase pouvant entraîner des difficultés de raidissement de formulations de béton ;

- microstructure du liant favorable à son broyage pour atteindre des finesses granulaires élevées, améliorant la résistance à la corrosion, et

- 5 - teneur très basse en magnésie libre résiduelle, c'est-à-dire non combinée en spinelle magnésien, permettant d'éviter la génération de fissures dues à l'hydratation de la magnésie libre en brucite pendant l'étape de mise en service du béton réfractaire obtenu à partir du liant.

L'invention a ainsi pour objet un liant du type clinker comprenant :

- 10 - du spinelle magnésien et
 - au moins un aluminat de calcium,

avec une teneur en chaux inférieure à 15 % en poids sec du liant.

Selon l'invention, le spinelle magnésien représente entre 68 % et 81 % en poids sec du liant.

- 15 De manière surprenante, ces proportions élevées du spinelle magnésien permettent d'obtenir les avantages précités, en particulier de bonnes propriétés de résistance à la corrosion.

Par contraste, les liants connus du type clinker comprenant du spinelle magnésien et des aluminates de calcium et avec une teneur en chaux
20 inférieure à 15 % ont des teneurs en spinelle magnésien sensiblement inférieures. En particulier, les documents FR-1.575.633 et FR-2.043.678 mentionnent des proportions comprises entre 25 et 45 % de spinelle magnésien.

Le document JP-8-198649 concerne pour sa part un liant avec une
25 teneur en chaux comprise entre 15 % et 30 %, donc inapproprié à la fabrication de bétons LCC ou ULCC.

Par « liant du type clinker », on inclut non seulement le clinker lui-même, donc le produit avant broyage, mais aussi le clinker broyé.

Ce clinker peut être obtenu, soit à haute température (supérieure à
30 1800°C) par fusion, par exemple au four électrique, soit, avantageusement, par calcination (frittage) à basse température (inférieure à 1800°C).

Préférentiellement, le liant est utilisé pour la fabrication d'un béton dont il fournit les particules fines de spinelle magnésien. La formulation du béton est alors avantageusement complétée par des aluminés réactives fines et par
35 du spinelle magnésien gros, ainsi que par d'autres granulats.

La proportion élevée de spinelle magnésien dans le liant permet de fournir la totalité du spinelle fin du béton, en évitant les problèmes posés par un mélange direct de ciment alumineux et de spinelle magnésien, comme dans le document UNITECR'97 cité plus haut. De plus, le béton ainsi
5 constitué peut avoir une basse ou une très basse teneur en chaux.

De manière préférée, les aluminates de calcium sont sous forme cristallisée.

Plus précisément, il est avantageux que les aluminates de calcium soient essentiellement constitués de CA et de CA₂, avec C = CaO et
10 A = Al₂O₃.

Une telle composition du liant, avec un assemblage MA-CA-CA₂ (avec M = MgO), a pour conséquence surprenante et avantageuse d'éviter la présence de C₁₂A₇, cette phase pouvant conduire à un ciment raidissant.

Avantageusement, les aluminates de calcium CA et CA₂ représentent
15 entre 19 % et 32 % en poids sec du liant. Plus spécifiquement, il est particulièrement intéressant que le liant comprenne, en poids sec du liant :

- 71 ± 2 % de MA (spinelle magnésien),
- 18 ± 2 % de CA et
- 11 ± 2 % de CA₂.

20 Cette composition est en équilibre thermodynamique dans le système CaO-MgO-Al₂O₃, de telle sorte que C₁₂A₇ ne peut pas être présent dans cet assemblage, excepté éventuellement dans un clinker fortement sous-cuit et de manière transitoire.

Dans une variante de réalisation, les aluminates de calcium sont sous
25 forme amorphe, en particulier sous forme vitrifiée.

Préférentiellement, le liant est quasiment exempt de MgO libre résiduelle, au moins tel qu'on peut l'observer sur un spectre de diffraction X du liant.

En pratique, la technique de diffraction X permet de s'assurer que la
30 magnésie libre est en proportion inférieure à 0,5 % en poids sec du liant.

Ainsi, la magnésie présente dans le cru est presque totalement combinée en spinelle. Pendant l'étape de céramisation d'un béton réfractaire à partir du liant, la déshydratation du liant hydraulique pouvant conduire à une pression de vapeur d'eau élevée à l'intérieur du béton, on évite ainsi des
35 générations de fissures dues à l'hydratation de la magnésie en brucite.

Par rapport à UNITECR'97, le béton obtenu peut de plus disposer d'une microstructure particulièrement avantageuse, car comportant une matrice intergranulaire (entre granulats de taille importante) composée de grains beaucoup plus fins. Cette propriété est due à ce que le spinelle magnésien du liant selon l'invention est aisément broyable et permet de produire des grains très fins. Une conséquence de cette finesse est l'amélioration de la résistance à la corrosion.

De préférence, le liant a la composition chimique suivante, en poids sec du liant :

- 10 - chaux CaO : 4 à 12 %,
- magnésie MgO : 19 à 23 %,
- alumine Al_2O_3 : 69 à 74 %.

Plus spécifiquement, le liant a avantageusement la composition chimique suivante, en poids sec du liant :

- 15 - chaux CaO : 8,4 %,
- magnésie MgO : 20,4 %,
- alumine Al_2O_3 : 71,2 %.

Le liant comprend avantageusement une teneur en SiO_2 inférieure à 0,5 % en poids sec du liant. Cette teneur du cru en silice permet d'obtenir une bonne réfractarité du liant.

De préférence, le liant a une Surface Spécifique Blaine au moins égale à 4000 cm^2/g .

Cette entité est mesurée selon la norme NF EN 196-6. Le liant comporte cette caractéristique après broyage du clinker, la valeur limite indiquée donnant un niveau préféré de finesse des grains qui peut être obtenue avec le liant de l'invention.

L'invention a également pour objet l'utilisation d'un liant conforme à l'invention pour la fabrication d'un béton réfractaire.

De préférence, le liant est complété par du spinelle magnésien, préférentiellement gros, de telle sorte que le béton contient entre 20 % et 30 % de spinelle magnésien en poids sec du béton.

Cette proportion de spinelle est particulièrement avantageuse car elle permet d'obtenir de bonnes résistances à la fois à la corrosion et à la pénétration de laitiers.

Plus précisément, on réalise avantageusement le béton en mélangeant, en poids sec du béton :

- entre 16 et 27 % du liant,
- entre 2 et 13 % d'alumine fine réactive,
- 5 - entre 0 et 19 % de spinelle gros et
- entre 52 et 71 % de granulats d'alumine.

Dans un mode de réalisation particulièrement avantageux, on mélange :

- 18 % du liant,
- 10 - 11 % d'alumine fine réactive,
- 11 % de spinelle gros et
- 60 % de granulats d'alumine.

Ces proportions permettent notamment d'obtenir un béton dense, de compacité théorique comprise entre 0,25 et 0,40, dans la mesure où on utilise des courbes granulométriques pouvant satisfaire le modèle mathématique d'Andréasen. Les compositions données ci-dessus autorisent la proportion de 20 % à 30 % de spinelle magnésien

Dans des variantes de réalisation, l'alumine réactive mélangée au liant est remplacée par d'autres matériaux.

20 On met avantageusement en œuvre le liant selon l'invention dans la fabrication de poches acier, préférentiellement pour des couches d'usure de telles poches acier.

L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un liant tel que défini ci-dessus. Selon l'invention, on obtient le liant au moyen d'un frittage par cuisson d'un mélange de matières premières comprenant de la dolomie, de l'alumine et de la magnésie.

Ce mélange, source de CaO , de MgO et de Al_2O_3 , a l'avantage de fournir une très bonne aptitude au frittage, appréciée par la quantité de magnésie non combinée restant après clinkérisation.

30 Avantageusement, les matières premières vérifient les caractéristiques suivantes, séparément ou en combinaison :

- la dolomie est naturelle : cette dolomie conduit, lors de sa décomposition pendant la clinkérisation, à la formation de produits très réactifs et elle présente également l'avantage d'être économique ;

- l'alumine est métallurgique : cette alumine a l'avantage d'être très réactive ;

- la magnésie est réactive, préférentiellement caustique et préférentiellement avec une granulométrie à 100 % inférieure à 40 μm : la granulométrie fine de la magnésie est particulièrement intéressante, car elle favorise une combinaison totale de la magnésie et évite ainsi la présence de magnésie résiduelle.

Dans deux modes de réalisation particulièrement avantageux, on utilise respectivement les assemblages suivants, la dolomie, l'alumine et la magnésie étant désignées par leurs noms commerciaux :

- Dolomie Samin - Alumine Sandy - Magnésie Briquette
- Dolomie Samin - Alumine Péchiney - Magnésie MagChem40

De préférence, avant cuisson, les matières premières sont broyées jusqu'à une granulométrie correspondant à un rejet d'au plus 2 % à un tamis de 65 μm .

Ce co-broyage des matières premières permet d'accélérer les réactions chimiques en phase solide.

On effectue avantageusement la cuisson à une température comprise entre 1400°C et 1600°C.

Ces températures de cuisson relativement basses sont avantageuses sur le plan industriel et économique.

De manière avantageuse, on évalue le degré d'avancement de la cuisson en mesurant le taux de magnésie libre en poids sec du mélange, par exemple par diffraction X.

Ce taux est en effet représentatif de la clinkérisation en cours.

Une fois le liant du type clinker obtenu, on procède préférentiellement à un broyage de ce clinker. On le met ensuite avantageusement en œuvre dans la fabrication de béton à base de spinelle magnésien.

La présente invention sera illustrée et mieux comprise à l'aide de modes de réalisation et de mise en œuvre particuliers, aucunement limitatifs, en référence aux figures annexées sur lesquelles :

- la figure 1 représente, en section longitudinale, une poche acier fabriquée notamment au moyen du liant selon l'invention ;

- la figure 2 montre un agrandissement d'une partie des bords de la poche acier de la figure 1 ;

- la figure 3 représente les courbes granulométriques comparatives du spinelle d'un liant selon l'invention et de deux spinelles courants ;

- la figure 4 est une photo montrant avec un agrandissement 200, la microstructure après céramisation d'un béton réfractaire connu à base d'un mélange direct de ciment alumineux (commercialisé sous la référence "S71") et de spinelle magnésien (comme exposé dans la publication UNITECR'97 citée plus haut) ;

- la figure 5 est une photo montrant avec un agrandissement 200, la microstructure après céramisation d'un béton réfractaire CMA obtenu à partir d'un liant selon l'invention.

Un liant du type clinker, comprenant du spinelle magnésien représentant entre 68 % et 81 % en poids sec du liant et des aluminates de calcium, est utilisé pour la fabrication d'un béton réfractaire employé dans la réalisation d'une poche acier. Une telle poche acier 1 (figure 1), de forme sensiblement tronconique, comporte un fond 2, une paroi latérale 3 et un cordon 4 surmontant la paroi latérale 3. La poche acier 1 sert au transport du métal en fusion, mais peut aussi être pourvue de moyens de chauffage produisant un chauffage 10 dans le fond 2. Ce chauffage est par exemple effectué par induction. Dans une variante de réalisation, il est effectué par des électrodes plongeantes.

Les bords 2, 3 et 4 de la poche acier 1 comprennent trois couches successives 5, 6 et 7, de l'intérieur vers l'extérieur de la poche (figure 2), qui sont respectivement une couche d'usure 5, une couche d'isolation 6 et une couche de sécurité 7.

Chacune des trois zones constituées par le fond 2, la paroi latérale 3 et le cordon 4 est formée à partir d'un béton réfractaire distinct, adapté à la zone considérée. La couche d'usure 5 de la paroi latérale 3 et du fond 2 est constituée du béton réalisé à partir du liant défini ci-dessus.

En fonctionnement, on utilise la poche acier 1 en portant à des températures très élevées (pouvant atteindre 1700°C), de l'acier 11 en fusion. L'acier 11 dans la poche acier 1 est contenu dans un espace délimité par le fond 2 et la paroi latérale 3. Il se forme alors au-dessus de l'acier 11, un laitier 12 qui est quant à lui bordé latéralement par le cordon 4.

On détaille ci-dessous des exemples particuliers de réalisation du liant du type clinker.

Exemple 1

On part de (en poids sec du liant) :

- 23,4 % en poids de dolomie Samin,
- 13,18 % de magnésie Nedmag,
- 5 - 63,42 % d'alumine Pechiney,

que l'on cuit 5 heures à 1450°C. On détermine la composition du produit final par fluorescence X (tableau I).

TABLEAU I - Composition du clinker obtenu

10

| Composition | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO |
|-------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|------|
| Pourcentage | 0,1 | 71,4 | 0,2 | 8,6 | 19,6 |

L'étude par diffraction X du clinker formé indique que seules les phases désirées sont présentes, à savoir CA, CA₂ et MA (avec C = CaO, A = Al₂O₃ et M = MgO).

- 15 L'importance du choix des matières premières est mise en évidence par les essais comparatifs suivants.

On réalise un second clinker selon le même mode opératoire que le précédent, mais avec des matières premières différentes : on change l'alumine par de la gibbsite (alumine hydratée) en utilisant les proportions

20 suivantes :

- 17,2 % en poids de dolomie Samin,
- 10,1 % de magnésie Nedmag
- 72,7 % de gibbsite,

et on cuit le mélange 5 heures entre 1400 et 1600°C.

- 25 On mesure, pour les deux clinkers, le taux de combinaison des phases par le rapport des surfaces des pics de diffraction X de MgO et de spinelle MA.

Les résultats sont exposés dans le tableau II.

TABLEAU II - Comparaison des rapports MgO/MA
(rapport des surfaces de pics en diffraction X)

| Matières premières | MgO/MA |
|---------------------------|--------|
| Dolomie/Alumine/Magnésie | 0,06 |
| Dolomie/Gibbsite/Magnésie | 0,35 |

5

On constate ainsi que le taux de combinaison de la magnésie avec l'alumine pour former le spinelle dépend des matières premières utilisées. Le choix de celles-ci est donc bien fondamental.

Le spinelle obtenu dans le liant de l'exemple 1 avec le mélange
10 dolomie/alumine/magnésie bénéficie d'une grande finesse de grains au regard des spinelles disponibles sur le marché. Ceci est illustré par une comparaison des diamètres de particules entre le spinelle du liant ci-dessus et le spinelle commercialisé sous le nom ALCOA AR78 DIN70.

Cette comparaison est effectuée au moyen d'un appareil de mesure
15 commercialisé sous le nom Malvern Mastersizer (modèle S), faisant appel à la théorie de MIE avec la présentation « 3QHD » dont les spécificités sont : indice de réfraction des particules égal à 1,729, indice d'absorption des particules égal à 0,1 et indice de réfraction du liquide porteur égal à 1,33. On trace ainsi (figure 3) trois courbes 23 à 25 donnant respectivement pour des
20 spinelles connus (courbes 23 et 24) et le spinelle du liant ci-dessus (courbe 25), en fonction du diamètre des particules exprimé en μm (axe 21), le pourcentage cumulé du volume total (axe 22). On constate ainsi que le spinelle du liant ci-dessus comprend des particules sensiblement plus petites que celles des spinelles connus.

25

Exemple 2

On réalise un clinker CMA selon l'invention à partir de 23 % de dolomie, 13,5 % de magnésie et 63,5 % d'alumine que l'on cuit 5 heures à 1450°C et on obtient un clinker CMA de composition :

30 - CaO : 8,4 %
 - MgO : 20,4 %
 - Al₂O₃ : 71,2 %

Le diagramme de la diffraction par rayons X du clinker cuit montre que seules les trois phases attendues CA, CA₂ et MA sont présentes.

On réalise un béton réfractaire à partir de ce clinker en mélangeant les matières premières suivantes (tableau III).

5

TABLEAU III - Matières premières pour la fabrication du béton

| Matériaux premières | % massique |
|--|------------|
| Granulats grossiers d'alumine tabulaire ALCOA T60(0-7 mm) | 61 |
| Granulats de spinelle Haicheng Houyin Magnesite Products MAS 76 (< 1 mm) | 11 |
| Fines d'alumine calcinée ALCOA CT 3000 SG | 10 |
| Clinker CMA ci-dessus | 18 |
| Dispersants (mélange de Polyacrylates - Darvan 7S - et d'acide citrique) | 0,1 |

On mélange ces ingrédients avec 4,7 % d'eau par rapport à la formulation de béton.

On mesure les propriétés qui suivent de ce béton réfractaire :

- on observe un fort dégazage du béton, ce qui indique que le béton se met en place correctement sans emprisonner de bulles d'air, diminuant ainsi la porosité du réfractaire et donc améliorant sa résistance à la corrosion par le laitier ;

- le raidissement du béton a lieu au bout de 40 mn.

On constate, par des tests mécaniques classiques normalisés et des tests de corrosion, que le béton répond à des exigences de bonne tenue pour des applications comme couche d'usure dans des poches acier.

On peut également observer que le béton obtenu a une microstructure présentant une matrice intergranulaire composée de grains très fins, notamment en comparaison d'un béton réfractaire obtenu par mélange direct de ciment alumineux et de spinelle magnésien (figures 4 et 5).

25

REVENDEICATIONS

1. Liant du type clinker comprenant :
 - du spinelle magnésien et
 - au moins un aluminat de calcium,
- 5 avec une teneur en chaux inférieure à 15 % en poids sec du liant,
caractérisé en ce que le spinelle magnésien représente entre 68 % et 81 % en poids sec du liant.
2. Liant selon la revendication 1, caractérisé en ce que les aluminates de calcium sont essentiellement constitués de CA et de CA₂, avec C = CaO et
- 10 A = Al₂O₃.
3. Liant selon la revendication 2, caractérisé en ce que les aluminates de calcium CA et CA₂ représentent entre 19 % et 32 % en poids sec du liant.
4. Liant selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'il comprend, en poids sec du liant, 71 ± 2 % de spinelle magnésien, 18 ± 2 % de CA et
- 15 11 ± 2 % de CA₂.
5. Liant selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il est quasiment exempt de MgO libre résiduelle, au moins tel qu'on peut l'observer sur un spectre de diffraction X du liant.
6. Liant selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé en
- 20 ce qu'il a la composition chimique suivante, en poids sec du liant :
 - chaux CaO : 4 à 12 %,
 - magnésie MgO : 19 à 23 %,
 - alumine Al₂O₃ : 69 à 74 %.
7. Liant selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il a la
- 25 composition chimique suivante, en poids sec du liant :
 - chaux CaO : 8,4 %,
 - magnésie MgO : 20,4 %,
 - alumine Al₂O₃ : 71,2 %.
8. Liant selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé
- 30 en ce qu'il comprend une teneur en SiO₂ inférieure à 0,5 % en poids sec du liant.
9. Liant selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il a une Surface Spécifique Blaine au moins égale à 4000 cm²/g.
10. Utilisation d'un liant conforme à l'une quelconque des
- 35 revendications 1 à 9, pour la fabrication d'un béton réfractaire.

11. Utilisation d'un liant selon la revendication 10, caractérisée en ce que le liant est complété par du spinelle magnésien, préférentiellement gros, de telle sorte que le béton contient entre 20 % et 30 % de spinelle magnésien en poids sec du béton.

5 12. Utilisation d'un liant selon la revendication 11, caractérisée en ce qu'on réalise le béton en mélangeant, en poids sec du béton :

- entre 16 et 27 % du liant,
- entre 2 et 13 % d'alumine fine réactive,
- entre 0 et 19 % de spinelle gros et
- 10 - entre 52 et 71 % de granulats d'alumine,

et préférentiellement :

- 18 % du liant,
- 11 % d'alumine fine réactive,
- 11 % de spinelle gros et
- 15 - 60 % de granulats d'alumine.

13. Utilisation d'un liant selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisée en ce qu'on le met en œuvre dans la fabrication de poches acier (1), préférentiellement pour des couches d'usure (5) de telles poches acier (1).

20 14. Procédé de fabrication d'un liant conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'on obtient le liant au moyen d'un frittage par cuisson d'un mélange de matières premières comprenant de la dolomie, de l'alumine et de la magnésie.

25 15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que la dolomie est naturelle.

16. Procédé selon l'une des revendications 14 ou 15, caractérisé en ce que l'alumine est métallurgique.

30 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, caractérisé en ce que la magnésie est réactive, préférentiellement caustique et préférentiellement avec une granulométrie à 100 % inférieure à 40 μm .

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 17, caractérisé en ce qu'avant cuisson, les matières premières sont broyées jusqu'à une granulométrie correspondant à un rejet d'au plus 2 % à un tamis de 65 μm .

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 18, caractérisé en ce qu'on effectue la cuisson à une température comprise entre 1400°C et 1600°C.

5 20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 19, caractérisé en ce qu'on évalue le degré d'avancement de la cuisson en mesurant le taux de magnésie libre en poids sec du mélange.



— Le Mandataire —
Cabinet HARLE & PHELIP

REVENDECATIONS

1. Liant hydraulique du type clinker obtenu par cuisson comprenant :
 - une phase minéralogique de spinelle magnésien et
 - au moins une phase minéralogique d'aluminate de calcium,
- 5 avec une teneur en chaux inférieure à 15 % en poids sec du liant,
caractérisé en ce que le spinelle magnésien représente entre 68 % et 81 % en poids sec du liant.
2. Liant selon la revendication 1, caractérisé en ce que les aluminates de calcium sont essentiellement constitués de CA et de CA₂, avec C = CaO et
- 10 A = Al₂O₃.
3. Liant selon la revendication 2, caractérisé en ce que les aluminates de calcium CA et CA₂ représentent entre 19 % et 32 % en poids sec du liant.
4. Liant selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'il comprend, en poids sec du liant, 71 ± 2 % de spinelle magnésien, 18 ± 2 % de CA et
- 15 11 ± 2 % de CA₂.
5. Liant selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il est quasiment exempt de MgO libre résiduelle, au moins tel qu'on peut l'observer sur un spectre de diffraction X du liant.
6. Liant selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé en
- 20 ce qu'il a la composition chimique suivante, en poids sec du liant :
 - chaux CaO : 4 à 12 %,
 - magnésie MgO : 19 à 23 %,
 - alumine Al₂O₃ : 69 à 74 %.
7. Liant selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il a la
- 25 composition chimique suivante, en poids sec du liant :
 - chaux CaO : 8,4 %,
 - magnésie MgO : 20,4 %,
 - alumine Al₂O₃ : 71,2 %.
8. Liant selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé
- 30 en ce qu'il comprend une teneur en SiO₂ inférieure à 0,5 % en poids sec du liant.
9. Liant selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il a une Surface Spécifique Blaine au moins égale à 4000 cm²/g.
10. Utilisation d'un liant conforme à l'une quelconque des
- 35 revendications 1 à 9, pour la fabrication d'un béton réfractaire.

11. Utilisation d'un liant selon la revendication 10, caractérisée en ce que le liant est complété par du spinelle magnésien, préférentiellement gros, de telle sorte que le béton contient entre 20 % et 30 % de spinelle magnésien en poids sec du béton.

5 12. Utilisation d'un liant selon la revendication 11, caractérisée en ce qu'on réalise le béton en mélangeant, en poids sec du béton :

- entre 16 et 27 % du liant,
- entre 2 et 13 % d'alumine fine réactive,
- entre 0 et 19 % de spinelle gros et
- 10 - entre 52 et 71 % de granulats d'alumine,

et préférentiellement :

- 18 % du liant,
- 11 % d'alumine fine réactive,
- 11 % de spinelle gros et
- 15 - 60 % de granulats d'alumine.

13. Utilisation d'un liant selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisée en ce qu'on le met en œuvre dans la fabrication de poches acier (1), préférentiellement pour des couches d'usure (5) de telles poches acier (1).

20 14. Procédé de fabrication d'un liant conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'on obtient le liant au moyen d'un frittage par cuisson d'un mélange de matières premières comprenant de la dolomie, de l'alumine et de la magnésie.

25 15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que la dolomie est naturelle.

16. Procédé selon l'une des revendications 14 ou 15, caractérisé en ce que l'alumine est métallurgique.

30 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, caractérisé en ce que la magnésie est réactive, préférentiellement caustique et préférentiellement avec une granulométrie à 100 % inférieure à 40 μm .

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 17, caractérisé en ce qu'avant cuisson, les matières premières sont broyées jusqu'à une granulométrie correspondant à un rejet d'au plus 2 % à un tamis de 65 μm .

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 18, caractérisé en ce qu'on effectue la cuisson à une température comprise entre 1400°C et 1600°C.

5 20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 19, caractérisé en ce qu'on évalue le degré d'avancement de la cuisson en mesurant le taux de magnésie libre en poids sec du mélange.

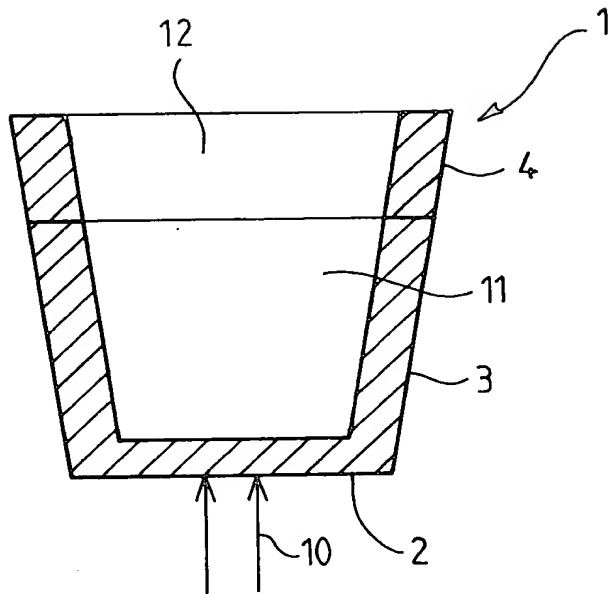


FIG. 1

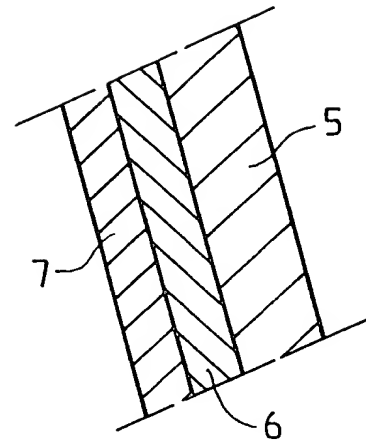


FIG. 2

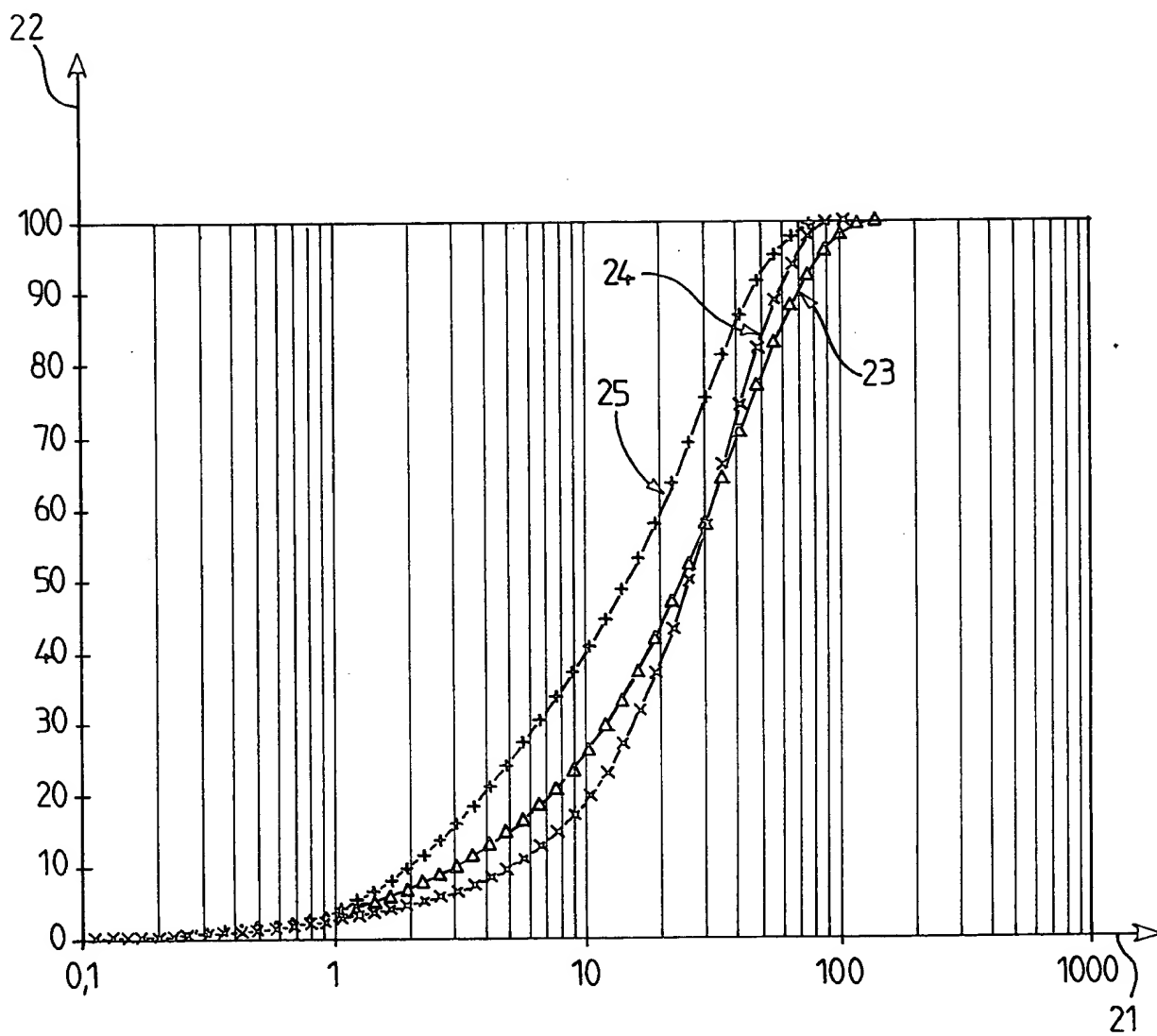


FIG.3

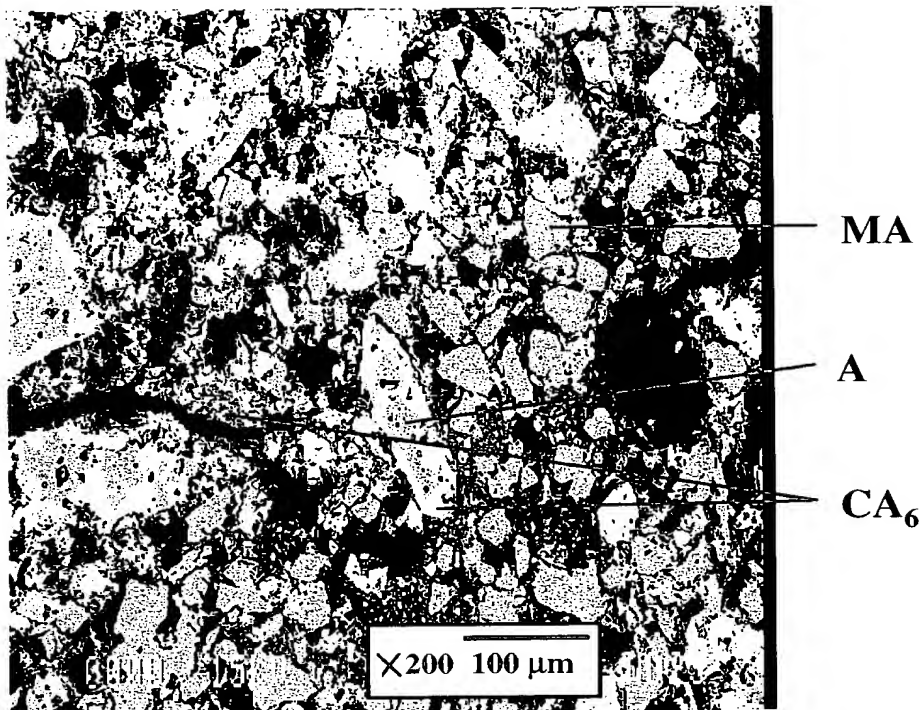


FIG. 4

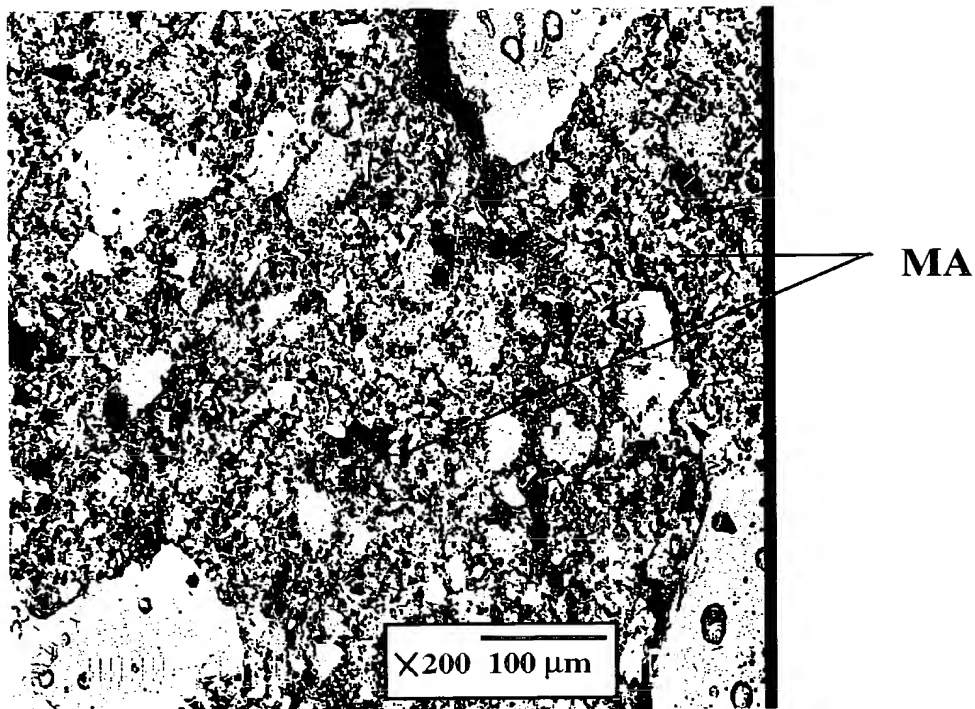


FIG. 5





Attorney Docket 0510-103

#18
6/25/03
RECEIVED
JUN 23 2003
TC 1700

VERIFICATION OF A TRANSLATION

I, the below-named translator, hereby declare that:

My name and post office address are as stated below:

I am knowledgeable in the French and English languages, and that I believe the attached English translation of the French-language text entitled

CLINKER HYDRAULIC BINDER, USE AND METHOD FOR MAKING THE SAME

is a true and complete translation of said text, except that of the two versions of page 12-14 in the French certified copy, the translation omits the first, as only the second was presented in the United States.

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code, and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

Date: June 19, 2003

Robert J. Patch

745 South 23rd Street
Arlington, VA 22202
(703) 521-2297



CLINKER HYDRAULIC BINDER, USE AND METHOD
FOR MAKING SAME

RECEIVED
JUN 23 2003
TC 1768

5 The present invention relates to a clinker-type hydraulic binder obtained
by burning comprising a magnesia spinel mineralogical phase and at least one
calcium aluminate mineralogical phase, with a lime content of less than 15% of
the binder by dry weight. It also relates to the use and a method of making such
a binder.

10 Ladle steel metallurgy has developed these last years up to become a
key point in the steel-manufacturing process. A ladle is a real chemical reactor
with internal temperatures adapted to reach 1700°C and being able to contain
up to 300 tonnes of melted material. Conventionally used refractory concretes
(first shaped, and then more and more monolithic) in steel ladles are not
satisfactory any more and the performances thereof in such a field have to be
15 improved.

In particular, the steel ladles contain wear linings in contact with steel
and slag and more particularly exposed to slag infiltration and corrosion. Such
wear linings should be able to best resist such aggressions.

20 More particularly there is an interest for monolithic concretes with low
lime content (lower than 2.5% by dry weight in concrete) so-called LCC
concretes (Low Cement Concrete), and with very low lime content (lower than
1% by dry weight in concrete) so-called ULCC concretes (Ultra Low Cement
Concrete). The low lime content of such concretes is advantageous for
obtaining a high refractoriness required for applications with steel ladles.

25 The Applicant has described in publication UNITECR'97, vol. III,
pp. 1347-1354 (1997) of N. Blunt, C. Revais and M. Vialle entitled "Additives in
calcium aluminate cement containing castables", a study over castable
monolithic refractory concrete types based on a blend of aluminous cement and
magnesian spinel, particularly with a low lime content. The magnesian spinel
30 and calcium aluminates contained in the aluminous cement have therein
functions of refractory component et hydraulic component.

The concretes being described in such a publication bring out difficulties
to reach a satisfactory rheology and an easy implementation.

35 Other solutions have been proposed to make refractory concretes
through a clinker based on magnesian spinel and calcium aluminates.



Thus, Patent FR-1,575,633 discloses an aluminous refractory cement produced from a blend of 30 to 50% dolomite and 50 to 70% calcined alumina by burning up to clinkerization or melting.

FR-2,043,678 is an addition certificate application attached to FR-
5 1,575,633, which described an aluminous refractory cement based on magnesian spinel and calcium aluminates obtained from a blend of dolomite and calcined bauxite or calcined alumina, lime and magnesia, through burning up to clinkerization or melting.

Japanese Patent Application JP-8-198649 is per se relative to a
10 composition of refractory cement or concrete based on a calcium aluminate material prepared from lime, alumina and magnesia, through melting and/or calcination.

The compositions of the three above-mentioned last documents have the inconvenient that they are not sufficiently well adapted for refractory
15 applications in steel ladles, particularly for producing LCC or ULCC concretes able to resist slag infiltration in steel ladles and resulting corrosion.

The invention relates to a clinker-type hydraulic binder obtained by burning particularly adapted for producing steel ladles and having a very high resistance to slag infiltration and corrosion compared particularly to the known
20 binders.

The binder according to the invention allows to produce refractory monolithic concretes LCC or ULCC based on magnesian spinel, making possible an implementation with very satisfactory reactivity (setting time) and rheology (fluidity, castability).

25 The invention also relates to the use of such a binder for making a refractory concrete.

It has also as an object a process for making such a binder, making possible an easy implementation from currently available raw materials and advantageously at a low burning temperature (lower than 1800°C).

30 Other advantages associated with the binder according to the invention, besides the refractoriness and the resistance to slag infiltration and corrosion, include the following ones :

- cancellation of the $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (so indicated C_{12}A_7), except possibly in a strongly underburnt clinker and only on a temporary basis, such phase
35 being able to bring about stiffening difficulties in concrete formulations;



- binder microstructure being advantageous for the milling thereof so as to reach high granular fineness, so improving the corrosion resistance;
- very low content in free residual magnesia, i.e. non combined in magnesian spinel, so as to be able to prevent the generation of cracks due to free magnesia in brucite during the implementation step for the refractory concrete produced from the binder.

Thus, an object of the invention is a clinker-type hydraulic binder obtained through burning comprising :

- a magnesian spinel mineralogical phase, and
- at least a calcium aluminate mineralogical phase with a lime content of less than 15% of the binder by dry weight.

According to the invention, the magnesian spinel comprises between 68% and 81% of the binder by dry weight.

Surprisingly such high proportions of the magnesian spinel allow to obtain the above-mentioned advantages, in particular good corrosion resistance properties.

By contrast, the known clinker-type binders comprising magnesian spinel and calcium aluminates and with a lime content of less than 15% have substantially lower magnesian spinel contents. In particular, FR-1,575,633 and FR-2,043, 678 disclose proportions comprised between 25 and 45% magnesian spinel.

JP-8-198649 relates as per se to a binder with a lime content comprised between 15% and 30%, thus inappropriate for making LCC or ULCC concretes.

The term "clinker-type binder" means not only the proper clinker, thus the product before milling, but also the clinker being milled.

Such a clinker may be produced either at high temperature (higher than 1800°C) by melting, for example in an electric oven, or advantageously through calcination (sintering) at low temperature (lower than 1800°C).

Preferably, the binder is used for making concrete to which it gives magnesian spinel fine particles. The concrete formulation is then advantageously supplemented by fine reactive aluminas and by large magnesia spinel, as well as other granulates.

The high proportion of magnesian spinel in the binder allows to supply the total fine spinel of the concrete while preventing the problems encountered with a direct mixture of aluminous cement and magnesian spinel, as in

UNITECR'97 above-mentioned. Moreover, the so-made concrete may have a low or very low lime content.

Preferably, the calcium aluminates are all under crystallized form.

More precisely, it is advantageous that the calcium aluminates should
5 be essentially made of CA and CA₂, with CA being CaO and A being Al₂O₃.

Such a binder composition, with a pattern MA-CA-CA₂ (with M=MgO), leads to such a surprising and advantageously consequence that the presence of C₁₂A₇ is prevented, such a phase being adapted to lead to a stiffening cement.

10 Advantageously the calcium aluminates CA and CA₂ comprise between 19% and 32% of the binder by dry weight. More particularly it is strongly interesting the binder should comprise by dry weight of the binder :

- 71 ± 2% MA (magnesian spinel)
- 18 ± 2% CA, and
- 15 - 11 ± 2% CA₂.

Such a composition is in thermodynamic equilibrium in the CaO-MgO-Al₂O₃ system, so that C₁₂A₇ cannot be present in this combination, except possibly in a strongly underburnt clinker and on a temporary basis.

20 In an alternative embodiment, the calcium aluminates are present under an amorphous form, particularly under a vitreous form.

Preferably, the binder is quasi-free from free residual MgO at least as it can be observed on X-ray diffraction spectrum for the binder.

Practically the X-ray diffraction technique allows to insure that the free magnesia is present in a lower proportion than 0.5% of the binder by dry weight.

25 Thus, the magnesia present in the raw material is almost combined into spinel. During the keramization step of a refractory concrete from the binder, since the hydraulic concrete dehydration may lead to a high steam pressure inside the concrete, crack generations due to the hydration of the magnesia into brucite are thus prevented.

30 By reference to UNITECR'97, the so-obtained concrete may further possess a particularly advantageously microstructure, since it comprises an intergranular matrix (between granulates of big size) formed with much finer grains. Such a property is due to the fact that the magnesian spinel in the binder can be easily milled and makes possible to produce very fine grains.

35 Preferably, the binder has the following chemical composition by dry weight of the binder :

- lime CaO : 4 to 12%
- magnesia MgO : 19 to 23%
- alumina Al₂O₃ : 69 to 74%.

More specifically, the binder has advantageously the following
5 chemical composition, by dry weight of the binder :

- lime CaO : 8,4%
- magnesia MgO : 20,4%
- alumina Al₂O₃ : 71,2%.

The binder comprises advantageously a SiO₂ content of less than 0.5%
10 of the binder by dry weight.

Preferably, the binder has a Blaine area surface at least equal to 3000 cm²/g and advantageously higher than 4000 cm²/g.

This entity is measured according to the NF EN 196-6 standard. The binder comprises such characteristic after milling the clinker, the limit value
15 indicated giving a preferred level of fineness of the grains which may be obtained with the binder according to the invention.

Another object of the invention is the use of a binder according to the invention for producing a refractory concrete.

Preferably, the binder is complemented by magnesian spinel,
20 preferentially of large size, so that the concrete contains between 20% and 30% magnesian spinel by dry weight of the concrete.

Such spinel proportion is particularly advantageously, since it allows to obtain good resistances both to corrosion and slag penetration.

More precisely the concrete is produced advantageously by mixing by
25 dry weight of the binder :

- between 16 and 27% of the binder,
- between 2 and 13% of fine reactive alumina,
- between 0 and 19% of large spinel, and
- between 52 and 71% of alumina granulates.

30 In a particularly advantageous embodiment :

- 18% of the binder,
- 11% of fine reactive alumina,
- 11% of large spinel, and
- 60% of alumina granulates.

35 These proportions allow to produce a dense concrete with a theoretical compactness comprised between 0.25 and 0.40 because grain size lines are



used that can suit to Andreasen mathematical model. The above-mentioned compositions authorize the proportion of 20% to 30% magnesian spinel.

In alternative embodiments, the reactive alumina being mixed with the binder is substituted by other materials.

5 The binder according to the invention is advantageously used in the manufacture of steel ladles, preferably for wear linings of such steel ladles.

The invention also relates to a process for producing a binder as defined above. According to the invention, the binder is made through frittering by burning of a blend of raw materials comprising dolomite, alumina and
10 magnesia.

This blend, a source of CaO, MgO and Al₂O₃, has the advantage to give a very good sintering behaviour which can be appreciated by the quantity of uncombined magnesia staying after clinkerization.

Advantageously the raw materials have the following characteristics
15 separately or in combination :

- dolomite is natural : such dolomite leads, upon the decomposition thereof during the clinkerization, to the formation of very reactive products and has also the advantage to be economical;
- alumina is metallurgical : such alumina has this advantage to be very
20 reactive;
- magnesia is reactive, preferably caustic, and has advantageously a grain size 100% lower than 100 µm, preferably lower than 40 µm : magnesia fine grain size is particularly interesting, since it favours a total combination of magnesia and consequently prevents residual magnesia
25 to be present.

In two particularly advantageous embodiments, the following patterns are respectively used, where dolomite, alumina and magnesia are indicated by their tradenames :

- Dolomite Samin – Alumina Sandy – Magnesia Briquette
- 30 - Dolomite Samin – Alumina Pechiney – Magnesia MagChem40.

Preferably, before burning, the raw materials are milled up to a grain size corresponding to a 2% maximum rejection in a sieve of 65 µm.

This co-milling of the raw materials allows to accelerate the chemical reactions in a solid phase.

35 Burning is advantageously carried out at a temperature comprised between 1400°C and 1600°C.

Such relatively low burning temperatures are advantageous in the industrial and economical fields.

Advantageously, the degree of progression for burning is evaluated by measuring the free magnesia content by dry weight of the blend, for example by
5 R-ray diffraction.

Such a content is in fact representative of the clinkerization being made.

When the clinker-type binder has been obtained, it is preferably milled. It is then advantageously used for making magnesian spinel based concrete.

The present invention will be illustrated and better comprised through
10 particular embodiments, but without limiting the invention, referring to the annexed drawings wherein :

Fig. 1 shows in a longitudinal section a steel ladle manufactured for example with the binder according to the invention,

Fig. 2 shows an enlarged view of a part of the edges in the steel ladle of
15 Fig. 1,

Fig. 3 shows the comparative grain size lines of the spinel of a binder according to the invention and of two common spinels,

Fig. 4 is a picture showing in a 200 x enlargement the microstructure after keramization of a known refractory concrete based on a direct blend of
20 aluminous cement (commercially available under reference "S71") and magnesian spinel (as shown in Publication UNITECR' above-mentioned),

Fig. 5 is a picture showing with a 200 x enlargement the microstructure after keramization of a CMA refractory concrete obtained from a binder according to the invention,

25 Fig. 6 is a top view of a crucible used for corrosion tests,

Fig. 7 is a side view in section through the crucible of Fig. 6,

Fig. 8 represents a type profile through slag degradation of the crucible of Fig. 6 and 7,

Fig. 9 is a picture of a first crucible after a corrosion test at 1500°C and
30 during 24 hrs, and

Fig. 10 is a picture of a second crucible after a corrosion test at 1500°C and during 24 hrs.

A clinker-type binder, comprising magnesian spinel representing between 68% and 81% by dry weight of the binder and calcium aluminates, is
35 used for producing a refractory concrete used for manufacturing a steel ladle. Such a steel ladle 1 (Fig. 1) of a substantially frustro-conical shape comprises a

bottom 2, a side wall 3 and a cord 4 extending above the side wall 3. The steel ladle 1 is used for conveying melted metal, but may be provided with heating means to produce a heating 10 in the bottom 2. Such heating is for example carried out by induction. In an alternative embodiment, it is effected through dipping electrodes.

The edges 2, 3 and 4 of the steel ladle 1 comprise three successive linings 5, 6 and 7, from the inside to the outside of the ladle (Fig. 2), respectively a wear lining 5, an insulating lining 6 and a security lining 7.

Each of the three zones comprising the bottom 2, the side wall 3 and the cord 4 is formed from a distinct refractory concrete adapted for the given zone. The wear lining 5 of the side wall and the bottom is made of concrete produced from the above-defined binder.

In operation, the steel ladle 1 is used by increasing temperature of melted steel 11 up to high values (can reach 1700°C). Steel 11 in the steel ladle 1 is contained in a space limited by the bottom 2 and the side wall 3. It forms then above the steel 11 a slag 12 which is limited laterally by the cord 4.

Particular exemplary embodiments of the clinker-type binder are further detailed below.

EXAMPLE 1

- 23.4% by weight of dolomite Samin,
- 13.8% by weight of magnesia Nedmag, and
- 63.42% by weight of alumina Pechiney

are used at start (by dry weight of the binder) and the blend is burnt during 5 hrs at 1450°C. The composition of the final product is determined by X-ray fluorescence (Table I).

TABLE I
Composition of the resulting clinker

| Composition | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO |
|-------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|------|
| Percentage | 0.1 | 71.4 | 0.2 | 8.6 | 19.6 |

The study of the resulting clinker by X-ray diffraction shows that only the desired phases are present, namely CA, CA₂ and MA (with C=CaO, A=Al₂O₃ and M=MgO).

The importance of the selection of the raw materials is obvious from the following comparative trials.

A second clinker is made according to the same operating mode as the former, but with different raw materials : the alumina is substituted for by gibbsite (hydrated alumina) by using the following proportions :

- 17.2% by weight of dolomite Samin,
- 10.1% by weight of magnesia Nedmag, and
- 72.7% by weight of gibbsite,

and the blend is burnt during 5 hrs between 1400°C and 1600°C.

For both clinkers, the combination ratio of the phases is measured by the ratio of the surfaces of X-ray diffraction peaks for MgO and MA spinel.

The results are shown in Table II.

TABLE II
Comparison of MgO/MA ratios
(ratio of surfaces of X-ray diffraction peaks)

| Raw materials | MgO/MA |
|----------------------------|--------|
| Dolomite/alumina/magnesia | 0.06 |
| Dolomite/gibbsite/magnesia | 0.35 |

Thus, it has been shown that the combination ratio of magnesia with alumina to form the spinel depends upon the raw materials being used. The selection of these ones is thus quite fundamental.

The spinel obtained in the binder of example 1 with the blend of dolomite/alumina/magnesia has quite fine grains compared to commercially available spinels on the market. That is illustrated by a comparison of particle diameters between the spinel in the above-mentioned binder and the spinel sold under the trade name ALCOA AR78 DIN70.

Such a comparison is carried out through a measurement device sold under the trade name Malvern Mastersizer (model S) by calling on MIE theory with "3QHD" presentation, the particularities of which are a particle refraction index of 1.729, a particle absorption index of 0.1 and a refraction index of 1.33 for the bearing liquid. Thus, three lines from 23 to 25 (Fig. 3) are drawn, giving respectively for known spinels (lines 23 and 24) and the spinel of the binder above (line 25), depending on the particle diameter expressed in μm (axis 21), the cumulated percentage of the total volume (axis 22). Consequently, it has

been discovered that the spinel in the binder above comprises substantially smaller particles than those of known spinels.

EXAMPLE 2

A CMA clinker according to the invention is prepared from 23% dolomite, 13.5% magnesia and 63.5% alumina and the blend is burnt during 5 hrs at 1450°C and a CMA clinker is obtained with the following composition :

- CaO : 8.4%
- MgO : 20.4
- Al₂O₃ : 71.2.

The X-ray diffraction diagram for the burnt clinker shows that only the three expected phases CA, CA₂ and MA are present.

A refractory concrete is made with such a clinker by mixing the following raw materials (Table III) :

TABLE III
Raw materials for producing concrete

| Raw materials | Mass % |
|---|--------|
| Coarse granulates of tabular alumina ALCOA T60(0-7 mm) | 61 |
| Granulates of spinel Haicheng Houyin Magnesite Products MAS 76 (< 1 mm) | 11 |
| Reactive alumina fines ALCOA CT 3000 SG | 10 |
| CMA clinker above | 18 |
| Dispersants (mixture of polacrylates – Darvan 7C – and citric acid) | 0.1 |

These ingredients are mixed with 4.7% of water with respect to the concrete formulation.

Following properties of such a refractory concrete are measured :

- a strong gas evolution of the concrete is observed, which shows that the concrete is assuming its location correctly without capturing air bubbles, so reducing the refractory porosity and then improving its resistance to slag corrosion;
- concrete stiffening of the concrete takes place after 40 minutes.

Standard conventional mechanical tests and corrosion tests show that the concrete suits to good behaviour requirements for applications such as a wear lining in steel ladles.

It can be also observed that the resulting concrete has a microstructure having an intergranular matrix made of very fine grains, particularly when compared with a refractory concrete obtained by directly mixing aluminous cement and magnesian spinel (Fig. 4 and 5).



CLAIMS

1. Clinker-type hydraulic binder obtained through burning comprising :

- 5 - a magnesian spinel mineralogical phase, and
 - at least a calcium aluminate mineralogical phase with a lime content of less than 15% of the binder by dry weight,

characterized in that the magnesian spinel comprises between 68% and 81% of the binder by dry weight.

10 2. Binder according to claim 1, characterized in that the calcium aluminates are essentially made of CA and CA₂, with C=CaO and A=Al₂O₃.

 3. Binder according to claim 2, characterized in that the calcium aluminates CA and CA₂ comprise between 19% and 32% of the binder by dry weight.

15 4. Binder according to claim 3, characterized in that it comprises by dry weight of the binder, 71 ± 2% of magnesian spinel, 18 ± 2% CA and 11 ± 2% CA₂.

 5. Binder according to any one of claims 1 to 4, characterized in that it is quasi-free from free residual MgO, at least as it can be observed on X-ray diffraction spectrum for the binder.

 6. Binder according to any one of claims 1 to 5, characterized in that it has the following chemical composition by dry weight of the binder :

- 25 - lime CaO : 4 to 12%
 - magnesia MgO : 19 to 23%
 - alumina Al₂O₃ : 69 to 74%.

 7. Binder according to claim 6, characterized in that it has the following chemical composition by dry weight of the binder :

- 30 - lime CaO : 8.4%
 - magnesia MgO : 20.4%
 - alumina Al₂O₃ : 71.2%.

 8. Binder according to any one of claims 1 to 7, characterized in that it comprises a SiO₂ content of less than 0.5% of the binder by dry weight.

9. Binder according to any one of claims 1 to 8, characterized in that it has a Blaine area surface at least equal to 3000 cm²/g.

10. Use of a binder according to any one of claims 1 to 9 for producing a refractory concrete.

5 11. Use of a binder according to claim 10, characterized in that the binder is complemented by magnesian spinel, preferentially of large size, so that the concrete contains between 20% and 30% of magnesian spinel by dry weight of the concrete.

10 12. Use of a binder according to claim 11, characterized in that the concrete is produced by mixing by dry weight of the binder :

- between 16 and 27% of the binder,
- between 2 and 13% of fine reactive alumina,
- between 0 and 19% of large spinel, and
- between 52 and 71% of alumina granulates,

15 and preferably :

- 18% of the binder,
- 11% of reactive fine alumina,
- 11% of large spinel, and
- 60% of alumina granulates.

20 13. Use of a binder according to any one of claims 10 to 12, characterized in that it is used in the manufacture of steel ladles (1), preferably for wear linings (5) of such steel ladles (1).

25 14. Process for producing a binder according to any one of claims 1 to 9, characterized in that the binder is made through frittering by burning of a blend of raw materials comprising dolomite, alumina and magnesia.

15. Process according to claim 14, characterized in that dolomite is natural.

30 16. Process according to any one of claims 14 or 15, characterized in that alumina is metallurgical.

17. Process according to any one of claims 14 to 16, characterized in that magnesia is reactive, preferably caustic, and has advantageously a grain size 100% lower than 100 µm, preferably lower than 40 µm.

18. Process according to any one of claims 14 to 17, characterized in that, before burning, the raw materials are milled up to a grain size corresponding to a 2% maximum rejection in a sieve of 65 μm .

19. Process according to any one of claims 14 to 18, characterized
5 in that burning is carried out at a temperature comprised between 1400°C and 1600°C.

20. Process according to any one of claims 14 to 19, characterized in that the degree of progression of the burning is evaluated by measuring the free magnesia content by dry weight of the mixture.

